

Anhang D

Fehlerrechnung und Fluktuationen

Die Monte–Carlo–Simulation ist eine experimentelle Vorgehensweise. Daher ist es wichtig, die Genauigkeit der Messungen mittels statistischer Auswertungsmethoden zu überprüfen. In einem ersten Unterabschnitt beschäftigen wir uns daher kurz mit einer einfachen Fehleranalyse. Das Konzept des dort eingeführten Schwankungsquadrats ist nützlich zur Bestimmung von thermodynamischen Koeffizienten; in unserem Fall ist die spezifische Wärme die gesuchte Messgrösse. Danach wollen wir zeigen, wie mit Hilfe der statistischen Ineffizienz die Autokorrelationszeit ermittelt werden kann. Diese ermöglicht Aussagen über die sinnvolle Lauflänge von Monte–Carlo–Simulationen.

D.1 Standard Fehleranalyse

Den Mittelwert der Observablen O berechnen wir am Ende eines Laufs mit Hilfe von Formel (3.7). Wollen wir die Genauigkeit für dieses Resultat abschätzen, indem wir die Standardabweichung berechnen, so gilt es zu beachten, dass zur richtigen Bestimmung der Standardabweichung die M Messpunkte voneinander unabhängig sein müssen. Für die Werte $O(\pi_l)$ innerhalb ein und desselben Laufs kann aber im Allgemeinen nicht davon ausgegangen werden, dass sie unkorreliert sind. Daher ist es sinnvoll, eine grössere Anzahl K unabhängiger Simulationen zu starten, die mit identischen Laufparametern aber mit unterschiedlichen Zufallszahlenfolgen (Vgl. Anhang B) ins Gleichgewicht laufen. Mit Hilfe der daraus folgenden Werte lassen sich danach die Mittelwerte jedes Laufs zu einem gesamten Mittelwert

$$\bar{O}_{\text{end}} = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K \left(\frac{1}{M} \sum_{l=1}^M O(\pi_l) \right)_j = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K \bar{O}_j$$

aufsummieren. Für diesen Mittelwert lässt sich die Varianz bestimmen zu

$$\sigma^2(\bar{O}_j) = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K \left(\bar{O}_j^2 - \bar{O}_{\text{end}}^2 \right) ,$$

und daraus die Standardabweichung, die gerade die Wurzel aus der Varianz ist. Dividieren wir die Standardabweichung noch durch $\sqrt{K-1}$, so erhalten wir die Grösse des Messfehlers. Das Resultat wird in der Form $\bar{O}_{\text{end}} \pm \sigma/\sqrt{K-1}$ ausgedrückt [41].

D.1.1 Bestimmung der Wärmekapazität

Die Varianz bietet eine wichtige Berechnungsmöglichkeit der Wärmekapazität c_V während eines Laufs. Setzen wir bei der Berechnung der Varianz für die Observable $O(\pi_l)$ die Energie $E_l = H(\pi_l)$ ein, so gilt [42]

$$\begin{aligned}\sigma^2(E) &= \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M (E_l^2 - \bar{E}^2) \\ &= \sum_{l=1}^M p_l E_l^2 - \left(\sum_{l=1}^M p_l E_l \right)^2,\end{aligned}$$

wobei M die Anzahl der Messpunkte repräsentiert und mit der normierten Boltzmann-Verteilung ($\beta = 1/kT$)

$$p_l = \frac{1}{Z} \exp[-\beta E_l], \quad \text{wobei} \quad Z = \sum_{l=1}^M \exp[-\beta E_l],$$

die das statistische Gewicht der Konfiguration π_l des thermischen Gleichgewichts beschreibt, folgt weiter

$$\begin{aligned}\sigma^2(E) &= \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \\ &= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}.\end{aligned}$$

Aus der Thermodynamik [42] ist die Beziehung

$$c_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

bekannt und es folgt der angekündigte Ausdruck

$$c_V = \frac{1}{kT^2} \sigma^2(E) = \frac{1}{kT^2} (\langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2). \quad (\text{D.1})$$

Üblicherweise wird c_V noch durch die Anzahl Stützstellen N dividiert, um die spezifische Wärme pro Stützstelle zu erhalten.

D.2 Die Autokorrelationszeit

Eine Hauptfehlerquelle eines betrachteten Simulationslaufs liegt in seiner endlichen Länge. Dies wirft die Frage nach der sinnvollen Lauflänge auf. Wieviele Sweeps müssen für einen Lauf angesetzt werden, um möglichst verlässliche Resultate zu erhalten? Die Antwort gibt die Autokorrelationszeit. Zwei Berechnungsmöglichkeiten werden hier aufgezeigt.

D.2.1 Die Autokorrelationsfunktion

Im Abschnitt über das Simple-Sampling (Vgl. Kapitel 3) lernen wir, dass aufeinanderfolgende Laufdaten statistisch unkorreliert sind. Beim Importance-Sampling sind Markov-Prozesse im Spiel. Die Tatsache, dass jede Konfiguration aus der ihr jeweils vorhergehenden folgt, zieht daher den Effekt nach sich, dass aufeinanderfolgende Laufdaten statistisch korreliert sein müssen.

Um am Laufende nachzuprüfen, ob die Gesamtzahl der Sweeps M ausreicht um die gewünschte statistischen Aussagen treffen zu können, ist es notwendig, den Wert der normierten Autokorrelationsfunktion der Observablen O

$$\begin{aligned} C_{OO}(t) &= \frac{\langle O(t)O(0) \rangle - \langle O \rangle^2}{\langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2} \\ &= \frac{1}{\langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2} \left(\frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau_0=1}^{\tau_{\max}} O(\tau_0)O(\tau_0 + t) - \left(\frac{1}{\tau_{\text{run}}} \sum_{\tau_0=1}^{\tau_{\text{run}}} O(\tau_0) \right)^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

zu berechnen, wobei wir $\tau_{\max} + t = \tau_{\text{run}}$ wählen. An dieser Stelle interpretieren wir die Folge der in der Simulation erzeugten Datenpunkte als zeitlichen Prozess, der durch die Mastergleichung beschrieben wird, wie wir in Kapitel 3 ausführlich darlegen.

Wenn sich das System schon im Gleichgewicht befindet, so gibt $C_{OO}(t)$ Auskunft über die Lebensdauer seiner Fluktuationen. Die Autokorrelationsfunktion muss daher gegen Null gehen in einer Zeit t , die kurz ist, verglichen mit der gesamten Laufzeit $\tau_{\text{run}} = M\tau_S = M \cdot S \cdot \tau_{\text{MC}}$ (Vgl. Kapitel 3). Nur dies gewährleistet, dass genügend viele verschiedenartige Konfigurationen erzeugt werden, die am Ende ein von den Fluktuationen unabhängiges Bild ergeben.

Das Integral über die normierte Autokorrelationsfunktion (D.2) definiert eine Autokorrelationszeit

$$\tau'_A = \int_0^{\infty} C_{OO}(t) dt. \quad (\text{D.3})$$

Diese kann numerisch durch Summation aller Korrelationswerte bestimmt werden. Für grosse Zeiten ($t \rightarrow \infty$) wird in der Regel von einem exponentiellen Abfall der normierten Korrelationsfunktion ausgegangen

$$C_{OO}(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_A} \right].$$

Gilt dieser exponentielle Abfall bereits bei genügend kleinen Zeiten, so folgt mit (D.3) die Gleichheit $\tau'_A = \tau_A$.

Bei der Autokorrelationszeit gilt es zu beachten, dass diese bei Phasenübergängen sehr gross werden kann. Bei Phasenübergängen 2. Ordnung ist das Anwachsen von τ_A unter dem Begriff des „Critical Slowing Down“ bekannt. Bei Phasenübergängen 1. Ordnung können Metastabilitäten auftreten, die während einer sinnvollen Simulationszeit nicht zerfallen.

D.2.2 Statistische Ineffizienz

Eine alternative Berechnung der Autokorrelationszeit τ_A ist durch die Bestimmung der statistischen Ineffizienz s gegeben. Diese gibt Auskunft darüber, nach wievielen Sweeps davon

ausgegangen werden kann, dass der Wert der Observablen O einen vollständig neuen Informationsgehalt zum gesuchten Mittelwert \bar{O} liefert [76]. Ist die statistische Ineffizienz bestimmt, so können während des Laufs Daten im Abstand $s/2$ gespeichert werden, von denen ausgegangen werden kann, dass sie statistisch unkorreliert sind, denn zwischen der Autokorrelationszeit und der statistischen Ineffizienz gilt

$$s = 2\tau_A .$$

Die Sweepzahl M des gesamten Laufs sollte optimal so gross sein, dass insgesamt einige Hundert statistisch unkorrelierte Daten für die Mittelwertbildung ausgewertet werden können, sie sollte somit ein Hundertfaches der statistischen Ineffizienz betragen.

Zur Bestimmung von s betrachten wir die Varianz der Observablen O über den gesamten Lauf

$$\sigma^2(O) = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M (O_l^2 - \bar{O}^2) ,$$

wobei wir $O_l = O(\pi_l)$ abkürzen. Andererseits lässt sich der gesamte Lauf in Blöcke der Grösse m_b zerlegen, und weiter können wir für jeden dieser Blöcke den Mittelwert

$$\bar{O}_b = \frac{1}{m_b} \sum_{l=1}^{m_b} O_{b,l}$$

berechnen. Sei $n_b = M/m_b$ die Anzahl der aus der Laufgesamtzahl M entstehenden Blöcke der Grösse m_b , so lässt sich mit den entstehenden Werten die Varianz

$$\sigma^2(\bar{O}_b) = \frac{1}{n_b} \sum_{b=1}^{n_b} (\bar{O}_b^2 - \bar{O}^2)$$

bestimmen, von der wir erwarten, dass sie ohne Korrelation wie $1/m_b$ abfällt [76]. Lassen wir die Blockgrössen m_b anwachsen, so ist davon auszugehen, dass ab einer bestimmten Grösse die Blöcke statistisch unkorreliert werden. Die statistische Ineffizienz definieren wir deshalb zu [76]

$$s = \lim_{m_b \rightarrow \infty} \frac{m_b \sigma^2(\bar{O}_b)}{\sigma^2(O)} .$$

Die konkrete Bestimmung der statistischen Ineffizienz s lässt sich am besten grafisch durchführen. Dabei wird ein Lauf sehr grosser Länge gestartet, während dem nach jedem Sweep ein Datenpunkt abgespeichert wird. Am Laufende kann s in Abhängigkeit von $\sqrt{m_b}$ graphisch aufgetragen und daraus der konstante Wert abgelesen werden [38].